

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



4  
DT 25 01 987 A1

11

# Offenlegungsschrift 25 01 987

21

Aktenzeichen: P 25 01 987.8

22

Anmeldestag: 18. 1. 75

43

Offenlegungstag: 22. 7. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Vernetzbare thermoplastische Polyurethane

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder: Lehner, August, Ing.(grad.), 6701 Rödersheim; Gehringer, Friedrich, 8700 Würzburg; Hartmann, Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof

7.76 609 830/736

8/80

BEST AVAILABLE COPY

Unser Zeichen: O.Z. 31 107 Dd/Wn

6700 Ludwigshafen, 17.1.1975

Vernetzbare thermoplastische Polyurethane

Die Erfindung betrifft vernetzbare thermoplastische Polyurethane, die mindestens zwei Urethangruppen, zwei Harnstoffgruppen, zwei seitensständige Hydroxylgruppen und gegebenenfalls zwei tertiäre Aminogruppen im Molekül enthalten, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von härtbaren Überzugsmassen.

Überzugsmassen auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen sind bekannt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Elastizität und gute Haftung auf Metall aus. Da sie jedoch nur physikalisch trocknen, ist die Oberflächenhärte unbefriedigend, außerdem lässt ihre Lösungsmittelbeständigkeit zu wünschen übrig.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, vernetzbare thermoplastische Polyurethane zu entwickeln, aus denen Überzugsmassen mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können.

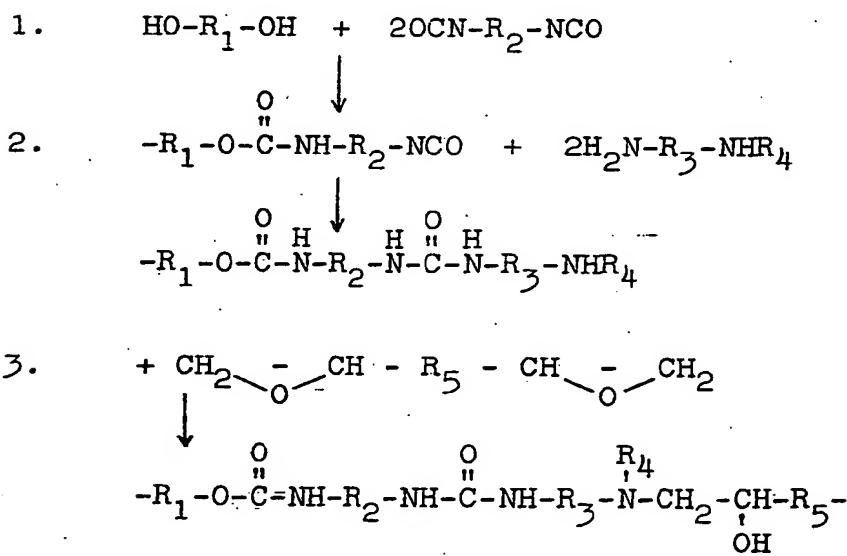
Dies ist der Fall bei Polyurethanen mit einem Molekulargewicht oberhalb von 1000, vorzugsweise zwischen 5000 und 100 000, welche enthalten:

mindestens zwei Urethangruppen,  
mindestens zwei Harnstoffgruppen,  
mindestens zwei seitensständige Hydroxylgruppen,  
gegebenenfalls mindestens zwei tertiäre Aminogruppen,  
sowie als Endgruppen sekundäre Aminogruppen oder Epoxid- bzw. Isocyanatgruppen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können prinzipiell auf zwei etwas voneinander verschiedenen Wegen hergestellt werden:

2501987

1. Hier wird in einer ersten Stufe eine Polyhydroxylverbindung a) mit einem Diisocyanat b) umgesetzt, wobei auf eine Hydroxylgruppe von a) mehr als 0,5, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1 Moleküle Diisocyanat kommen. In einer zweiten Stufe wird das entstandene Polyisocyanat umgesetzt mit einem Diamin c)<sub>1</sub>, welches eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe trägt, wobei auf eine Isocyanatgruppe mehr als 0,5, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1 Moleküle Diamin kommen. In einer dritten Stufe wird schließlich das entstandene Polyamin mit einer Epoxidverbindung c) umgesetzt, wobei auf eine sekundäre Aminogruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise etwa 1 Epoxidgruppe kommen. Das Formelschema I stellt eine bevorzugte Ausführungsform dar, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils ein- oder zweiwertige Substituenten symbolisieren.



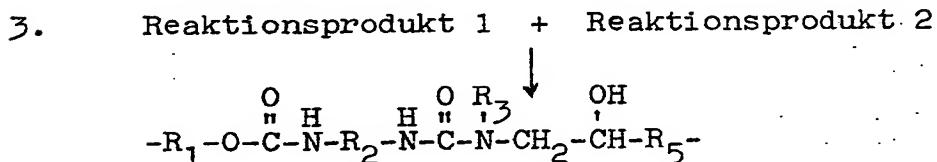
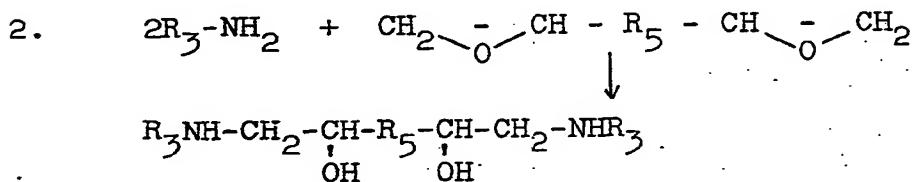
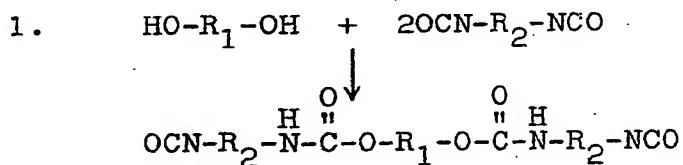
2. Bei einem anderen Reaktionsweg wird in einer ersten Stufe eine Polyhydroxyverbindung a) mit einem Diisocyanat b) umgesetzt, wobei auf eine Hydroxylgruppe von a) mehr als 0,5, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1 Molekül Diisocyanat kommen. In einer davon unabhängigen zweiten Stufe wird ein Monoamin c)<sub>2</sub>, welches eine primäre Aminogruppe trägt, mit einer Diepoxidverbindung d) umgesetzt, wobei auf eine Epoxidgruppe etwa eine Aminogruppe kommt. In einer dritten Stufe wird das Polyisocyanat der ersten Stufe mit einem Polyamin

609830 / 0736

-3-

2501987

der zweiten Stufe umgesetzt, wobei auf eine sekundäre Aminogruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise etwa 1 Isocyanatgruppe kommen. Das Formelschema II stellt eine bevorzugte Ausführungsform dar, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_5$  jeweils wieder ein- oder zweiwertige Substituenten symbolisieren.



Als Polyhydroxylverbindungen a), die in der ersten Stufe mit dem Diisocyanat umgesetzt werden, eignen sich bi- und mehrfunktionelle gesättigte oder ungesättigte Alkohole, sowie Mischungen solcher Alkohole. Als niedermolekulare Verbindungen dieser Art kommen beispielsweise in Frage:

Gesättigte Dialkohole, wie Äthandiol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Neopentylglykol, Cyclopentandiol;

ungesättigte Alkohole, wie Hexendiol oder Butindiol;

Äther- oder Esterdiole, wie Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester oder andere Umsetzungsprodukte aus Monoestern von 1,3-Propandiolen und  $\beta$ -Hydroxypropionsäure;

höhere Alkohole, wie Trimethylolpropan, Triäthanolamin oder Pentaerythrit.

-4-

609830/0736

2501987

Zusätzlich können auch Monoalkohole, die noch andere funktionelle Gruppen enthalten, eingesetzt werden, wie z.B. Mercaptoäthanol, Monomethyläthanolamin oder auch Butan-diolmonoacrylat.

Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten zwischen 600 und 5000, vorzugsweise zwischen 800 und 3000, können verwendet werden:

Hydroxylgruppenhaltige gesättigte oder ungesättigte Polyester, Polyäther, Polyacetale, Polycarbonate oder Polyacrylate, die z.B. Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat einpolymerisiert enthalten.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines Gemisches aus einer niedermolekularen und einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung.

Als Diisocyanate b) sind die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Verbindungen geeignet. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische oder heterocyclische Diisocyanate verwendet werden, beispielsweise Äthylendiisocyanat, Äthylidendiiisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, 1,4-Butandiisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat, 1,8-Octamethylen-diisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-diphenyldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat mit einer unverzweigten Kette von 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Hexahydrotoluyl-2,4- und -2,6-diisocyanat und Mischungen dieser beiden Isomeren, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, araliphatische Diisocyanate, wie 1,3- und 1,4-Xylylendiisocyanat, und aromatische Diisocyanate, wie Toluyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, und Mischungen dieser Isomeren, Phenyl-1,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyläther-4,4'-diiso-

609830/0736

-5-

2501987

cyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat. Auch 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und Esterdi-isocyanate von Carbonsäuren, wie sie beispielsweise in den englischen Patentschriften Nr. 965 474 und 1 072 956 beschrieben sind, können ebenfalls als Diisocyanate im erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden, ferner Cyclohexyl-phenyl-methan-4,4-diisocyanat. Auch kleine Anteile an Triisocyanaten, wie beispielsweise Benzol-1,3,5-triisocyanat oder p,p',p"-Triphenylmethantriisocyanat usw. können mitverwendet werden. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

Als gemischte Diamine c)<sub>1</sub> werden bevorzugt hydrierte Additionsprodukte aus primären Aminen und Acrylnitril verwendet, z.B. N-(n-Butyl)-propylendiamin-1,3, N-(t-Butyl)-propylendiamin-1,3, N-Methylpropylendiamin-1,3. Allgemein können alle gemischten primären und sekundären Amine der allgemeinen Formel  $H_2N-R_3-NHR_4$  verwendet werden, wobei R<sub>3</sub> ein Alkylenrest oder ein aromatischer oder cycloaliphatischer zweiseitiger Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein kann und R<sub>4</sub> ein aromatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Aufgrund der erheblichen Reaktivitätsunterschiede zwischen der primären und der sekundären Aminogruppe reagiert bei der Umsetzung der Isocyanate bevorzugt die primäre Aminogruppe zu dem entsprechenden Aminoharnstoff.

Als primäre Amine c)<sub>2</sub> können sowohl aromatische wie aliphatische und cycloaliphatische Monoamine verwendet werden. Beispiele sind Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, 1,4-Dimethylpentylamin, Tridecylamin, 2-Methoxyäthylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-(2-Äthylhexyloxy)-propylamin, sowie allgemein analoge 2-Alkoxyäthyl- und 3-Alkoxypropylamine, ferner Cyclohexylamin, 2-Methylcyclohexyl-norbornylamin, Benzylamin, 2-Phenyläthylamin, Anilin, o-Toluidin, 4-Nitro-

2501987

2-toluidin, 2,6-Dibrom-4-nitranilin, p-Methoxyphenylthioharnstoff, 6-Methoxy-2-aminobenzothiazol, 4-(3-Aminopropyl)-morpholin, 2-Aminopyrimidin, 1-(2-Aminoäthyl)-piperazin.

Als Epoxidverbindungen werden bevorzugt Diepoxide eingesetzt, wie z.B. Kondensationsprodukte aus aliphatischen oder aromatischen Dialkoholen, wie Butandiol, Hexandiol, oder Neopentylglykol, vorzugsweise jedoch Bisphenol A mit Epichlorhydrin. Man kann auch Verbindungen mit mehreren Epoxidgruppen verwenden, wie z.B. Umsetzungsprodukte aus Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Epichlorhydrin, oder Monoepoxide, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Cyclohexanoxid oder Glycidol.

Die Umsetzungen werden bevorzugt in Lösung durchgeführt. Dabei ist es zweckmäßig, polare Lösungsmittel zu verwenden, die gegen Isocyanatgruppen inert sind und die auch die entstehenden Polyurethane lösen. In Frage kommen beispielsweise Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Dioxan, Äthylglykolacetat, Methyläthylketon; es können auch weniger polare Lösungsmittel, wie Toluol oder Äthylacetat, mitverwendet werden.

Für die weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Polyurethane in Überzugsmassen ist es günstig, wenn sie eine mittlere Viskosität aufweisen, die vorzugsweise zwischen 100 und 20 000 cp (in 15 bis 50 %iger Lösung) liegt. Die Viskosität kann gezielt durch Kettenverlängerung eingestellt werden, indem der Lösung des Polyurethans je nach Endgruppe geringe Mengen an Bifunktionellen organischen Verbindungen, wie Diisocyanaten, Diaminen oder Diepoxiden, zugesetzt werden. Liegen Isocyanatendgruppen vor, so ist es sinnvoll, diese mit monofunktionellen Reagentien, wie Alkoholen oder Aminen, zu verschließen, falls keine Kettenverlängerung beabsichtigt ist.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können mit teilverkappten Diisocyanaten weiter umgesetzt werden, wobei die Seitenständigen Hydroxylgruppen mit der unverkappten Isocyanatgruppe reagieren. Durch geeignete Wahl der Menge an verkapptem Diisocyanat kann die Reaktion so gelenkt werden, daß alle oder

2501987

daß nur ein Teil der Hydroxylgruppen umgesetzt werden. Bevorzugt ist es, nur etwa die Hälfte der Hydroxylgruppen umzuwandeln. Zur Herstellung der teilverkappten Diisocyanate werden zweckmäßigerweise solche verwendet, deren Isocyanatgruppen unterschiedlich reaktiv sind, z.B. Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder 4,4'-Diisocyanatophenolcyclohexylmethan-diisocyanat. Für lichtechte Überzüge sind aliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, besonders geeignet. Als Verkappungsmittel kommen die bekannten CH-, NH- oder OH-aziden Verbindungen, wie Malonsäuredialkylester, Caprolactam und Phenole, in Frage.

Derartige thermoplastische Polyurethane, die verkappte Isocyanatseitengruppen und Hydroxylseitengruppen tragen, können direkt als selbstvernetzende, hitzhärtende Einkomponentenlacke verwendet werden. Beim Einbrennen spaltet das Verkappungsmittel ab und die freigewordenen Isocyanatgruppen können mit den Hydroxylgruppen unter Vernetzung reagieren.

Mischt man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane mit vollständig verkappten Diisocyanaten oder Polyisocyanaten ab, so erhält man ebenfalls hitzhärtende Einkomponentenlacke.

Auch zur Herstellung von Zweikomponentenlacken sind die erfindungsgemäßen Polyurethane geeignet. Die Vernetzungskomponente ist in diesem Fall eine polyfunktionelle organische Verbindung, z.B. ein Polyepoxid, ein Melaminharz oder ein Harnstoffharz. Bevorzugt sind Di- oder Polyisocyanate, wobei außer den oben genannten Diisocyanaten z.B. auch Additionsprodukte aus Trimethylolpropan und 3 Mol Toluylendiisocyanat, das Biuretpolyisocyanat aus 3 Mol Hexamethylendiisocyanat oder ein Isocyanatopolyisocyanat aus 5 Mol Toluylendiisocyanat verwendet werden können.

Die Überzugsmassen können die üblichen Zusatzstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe, Verlaufsmittel und Lösungsmittel, enthalten. Zur Beschleunigung der Aushärtung können - falls erforderlich - die in der Isocyanatchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden.

609830/0736

-8-

2501987

Die Überzugsmassen werden in Lösung durch Streichen, Rollen, Gießen oder Spritzen auf die zu beschichtenden Substrate, wie Metall, Holz oder Kunststoff, aufgebracht. Die Härtung wird bei Temperaturen oberhalb von 80, vorzugsweise zwischen 100 und 180°C vorgenommen.

Die Überzugsmassen ergeben nach dem Aushärten Lacküberzüge, die gut auf metallischem Untergrund haften und sich darüber hinaus durch große Härte, Elastizität, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, hohen Glanz, gute Wetterbeständigkeit und Pigmentierbarkeit auszeichnen.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

##### Herstellung des Polyisocyanats:

In einem 2 l-Kolben, der mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgerüstet ist, werden 540 g Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 (0,54 Äquivalente OH), 65,5 g Neopentylglykol (1,26 Äq. OH), 279 g Isophorondiisocyanat (2,52 Äq. NCO), 600 g Äthylglykolacetat und 0,04 g Dibutylzinnldilaurat eingewogen. Anschließend wird die Mischung unter Rühren in 30 Minuten auf 80°C hochgeheizt und dann noch 1 1/2 Stunden bei 80°C weitergerührt. Das entstehende Polyisocyanat hat einen NCO-Gehalt von 2,02 %.

##### Herstellung des Polyurethans:

In einem 4 l-Kolben werden 61,0 g Methylaminopropylamin (1,386 Äq. Amin) und 262 g Äthylglykolacetat vorgelegt; dann wird unter Rühren im Verlauf von 20 Minuten auf 50°C erwärmt und das Polyisocyanat zugegeben; schließlich werden 404 g einer 40 %igen Lösung eines Umsetzungsprodukts von Bisphenol A mit Epichlorhydrin (0,36 Äq. Epoxid) in Äthylglykolacetat und 550 g Äthylglykolacetat zugesetzt und auf 110°C erwärmt. Nach vierstündigem Rühren bei 110°C wird das Reaktionsgemisch mit 922 g Äthylglykolacetat/Dimethylformamidgemisch 1 : 1 verdünnt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und durch Zugabe von etwa 20 g Isophorondiisocyanat eine Viskosität von 750 cp eingestellt.

609830/0736

-9-

Beispiel 2

Herstellung des Polyisocyanats:

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch mit folgenden Einwaagen:

375 g Polytetrahydrofuran (0,375 Äq. OH)

110 g Neopentylglykol (2,125 Äq. OH)

388 g Isophorondiisocyanat (3,5 Äq. NCO)

600 g Äthylglykolacetat

0,04 g Dibutylzinndilaurat

Der NCO-Gehalt des Polyisocyanats beträgt 2,8 %.

Herstellung des Polyurethans:

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch mit folgenden Einwaagen:

Vorlage:

81,5 g Methylaminopropylamin (1,85 Äq. Amin)

230 g Äthylglykolacetat

Zugabe:

Polyisocyanat von oben

560 g 40 %iges Epoxid in Äthylglykolacetat (0,5 Äq. Epoxid)

590 g Äthylglykolacetat

Verdünnung:

980 g Äthylglykolacetat.

Die Viskosität der Lösung bei Raumtemperatur betrug 720 cp.

Beispiel 3

Herstellung des Polyamins:

In einem 4 l-Kolben werden 73 g Butylamin (1 Äq.  $\text{NH}_2$ ) und 263 g Äthylglykolacetat vorgelegt, dann werden unter Rühren innerhalb einer Stunde 190 g eines Umsetzungsprodukts aus Bisphenol A und Epichlorhydrin (1 Äq. Epoxid) zugegeben, anschließend wird das Reaktionsprodukt 2 Stunden lang bei 80°C geführt.

Herstellung des Polyisocyanats:

In einem 2 l-Kolben werden 490 g eines Butandioladipats mit einem Molekulargewicht von 1000 (0,98 Äq. OH), 52 g Neopentylglykol (1 Äq. OH), 394 g Diphenylmethandiisocyanat (3,152 Äq. NCO) und 936 g Äthylglykolacetat eingewogen, auf 60°C unter Röhren erwärmt und 3 Stunden bei 60°C weitergerührt.

Herstellung des Polyurethans:

Zu dem Polyamin wird während 2 Stunden bei 40°C unter Röhren das Polyisocyanat zugegeben. Dabei steigt die Viskosität an, das Reaktionsgemisch wird deshalb stufenweise auf 30 % verdünnt. Nachdem die Viskosität der 30 %igen Lösung 1000 cp bei 40°C erreicht hat, wird durch Zugabe von 20,5 g Dibutylamin, welches mit den Isocyanatendgruppen reagiert, die Reaktion beendet. Die Endviskosität bei 22°C beträgt 1700 cp.

Beispiel 4

In einem 2 l-Kolben werden 1000 g des Polyurethans aus Beispiel 2, welches etwa 0,306 Äq. seitensständiger OH-Gruppen enthält, mit 0,1 g Dibutylzinnclaurat unter Röhren auf 40°C erwärmt und 56 g eines Additionsprodukts aus 1,3 Mol Caprolactam und 1 Mol Isophorondiisocyanat (0,106 Äq. NCO) während 30 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 60°C erwärmt. Nach 4 Stunden bei 60°C ist die Reaktion beendet.

Anwendungsbeispiele

Bei allen Anwendungsbeispielen wurden 100 g der reaktiven Polyurethanlösung eingewogen, mit den in der Tabelle 1 angegebenen Härtern vermischt, in einer Dicke von 150 µm auf Eisenbleche aufgerakelt und unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen gehärtet. Tabelle 2 zeigt einige der lacktechnischen Eigenschaften.

609830/0736

-11-

ORIGINAL INSPECTED

2501987

Tabelle 1

Beispiel	Polyurethan	Härter	Vernetzungsbedingungen
5	nach Beispiel 1	6,2 g Biuretisocyanat ①	7 Tage bei 23°C
6	nach Beispiel 1	6,2 g Biuretisocyanat ②	1 Tag 23°C, dann 6 Std. 80°C
7	nach Beispiel 1	8 g N-Addukt ③	3 Std. 23°C, dann 1/2 Std. 160°C
8	nach Beispiel 1	5,3 g J-Addukt ③	7 Tage bei 23°C
9	nach Beispiel 2	6,2 g Biuretisocyanat	1 Tag 23°C, dann 6 Std. 80°C
10	nach Beispiel 2	6,2 g Biuretisocyanat	3 Std. 23°C, dann 1/2 Std. 160°C
11	nach Beispiel 2	8 g N-Addukt	
12	nach Beispiel 2	6,2 g J-Addukt	
13	nach Beispiel 4	-	3 Std. 23°C, dann 1/2 Std. 160°C

①: Biuretisocyanat:  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO})$  75 %ig in Athylacetat

(idealisierte Struktur)

②: Biuretisocyanat ①, verkappt mit Malonsäurediäthylester

③: Isophoronisocyanat, verkappt mit Malonsäurediäthylester

Tabelle 2

<u>Beispiel</u>	<u>Pendelhärte nach König DIN 53 157 in [sec]</u>	<u>Erichsentiefe DIN 53 156 [mm]</u>	<u>Øtterschnitt DIN 53 151</u>	<u>Löslichkeit in Aceton</u>	<u>Löslichkeit in Xylool</u>
5	30	12	1	unlöslich	unlöslich
6	35	12	1	unlöslich	unlöslich
7	36	12	1	unlöslich	unlöslich
8	42	12	1	unlöslich	unlöslich
9	123	12	1	unlöslich	unlöslich
10	132	12	1	unlöslich	unlöslich
11	141	12	1	unlöslich	unlöslich
12	168	12	1	unlöslich	unlöslich
13	162	12	1	unlöslich	unlöslich

609830 / 0736

12

13

Patentansprüche

1. Vernetzbare thermoplastische Polyurethane mit einem Molekulargewicht oberhalb von 1000, vorzugsweise zwischen 5000 und 100 000, enthaltend:  
mindestens zwei Urethangruppen,  
mindestens zwei Harnstoffgruppen,  
mindestens zwei seitständige Hydroxylgruppen,  
gegebenenfalls zwei tertiäre Aminogruppen  
sowie als Endgruppen sekundäre Aminogruppen oder Epoxid- bzw. Isocyanatgruppen.
2. Verfahren zur Herstellung eines vernetzbaren thermoplastischen Polyurethans nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe eine Polyhydroxylverbindung a mit einem Diisocyanat b umgesetzt wird, wobei auf eine Hydroxylgruppe von a mehr als 0,5, vorzugsweise 0,6 bis 1 Molekül Diisocyanat kommen,  
daß in einer zweiten Stufe das entstandene Polyisocyanat umgesetzt wird mit einem Diamin c1, welches eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe trägt, wobei auf eine Isocyanatgruppe mehr als 0,5, vorzugsweise 0,6 bis 1 Molekül Diamin kommen, und  
daß in einer dritten Stufe das entstandene Polyamin mit einer Epoxidverbindung b umgesetzt wird, wobei auf eine sekundäre Aminogruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise etwa eine Epoxidgruppe kommen.
3. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren thermoplastischen Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe eine Polyhydroxyverbindung a mit einem Diisocyanat b umgesetzt wird, wobei auf eine Hydroxylgruppe von a mehr als 0,5, vorzugsweise 0,6 bis 1 Molekül Diisocyanat kommen,  
daß in einer davon unabhängigen zweiten Stufe ein Monoamin c2, welches eine primäre Aminogruppe trägt, mit einer Diepoxidverbindung umgesetzt wird, wobei auf eine Epoxidgruppe etwa eine Aminogruppe kommt,

609830/0736

-14-

ORIGINAL INSPECTED

und daß in einer dritten Stufe das Polyisocyanat der ersten Stufe mit dem Polyamin der zweiten Stufe umgesetzt wird, wobei auf eine sekundäre Aminogruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise etwa eine Isocyanatgruppe kommen.

4. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren thermoplastischen Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Anspruch 2 hergestellten Polyurethane umgesetzt werden entweder mit geringen Mengen Diepoxiden oder Diisocyanaten, die mit sekundären Aminoendgruppen unter Kettenverlängerung reagieren, oder mit geringen Mengen Diaminen oder Diisocyanaten, die mit Epoxidendgruppen unter Kettenverlängerung reagieren.
5. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren thermoplastischen Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Anspruch 3 hergestellten Polyurethane umgesetzt werden entweder mit geringen Mengen Diisocyanaten oder Diepoxiden, die mit sekundären Aminoendgruppen unter Kettenverlängerung reagieren, oder mit geringen Mengen Aminen, Epoxiden oder Alkoholen, die mit Isocyanatendgruppen reagieren.
6. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren thermoplastischen Polyurethanen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die seitenständigen Hydroxylgruppen ganz oder teilweise mit teilverkappten Diisocyanaten umgesetzt werden.
7. Verwendung der vernetzbaren thermoplastischen Polyurethane nach den Ansprüchen 1 bis 5 zusammen mit polyfunktionellen Vernetzungsmitteln zur Herstellung von hitzhärtbaren Zweikomponentenüberzugsmassen, wobei als Vernetzungskomponente eine polyfunktionelle, organische Verbindung verwendet wird.

8. Verwendung des vernetzbaren thermoplastischen Polyurethans nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktionelle Vernetzungskomponente ein Polyisocyanat eingesetzt wird.
9. Verwendung des vernetzbaren thermoplastischen Polyurethans nach Anspruch 6 als selbstvernetzender, hitzhärtbarer Einkomponenteneinbrennlack.
10. Verwendung der vernetzbaren thermoplastischen Polyurethane nach den Ansprüchen 1 bis 5 im Gemisch mit verkappten Polyisocyanaten zur Herstellung von selbstvernetzenden, hitzhärtbaren Einkomponenteneinbrennlacken.

BASF Aktiengesellschaft

✓d

609830/0736

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**